Die Kinetik der Reaktionen

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

und

$$S + H_2 = SH_2$$

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von
der Mathematisch naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms Universität zu Berlin

von

Daniel Porret

aus Fresens (Schweiz)

Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 1936
Tag der Promotion: 22. Februar 1937

Günthers Buchdruckerei, Saalfeld Ostpr.

742

Referenten:

Prof. Dr. Bodenstein

Prof. Dr. Thiessen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

KINETIK DER REAKTION $2NO + O_2 = 2NO_2$
im Gegenwart von Stickstoff

Einleitung

Die Bildung von Stickstoffdioxyd aus Stickoxyd und Sauerstoff ist mehrfach von Bodenstein und Mitarbeitern[1]) untersucht worden. Alle Messungen sind mit Hilfe einer statischen Methode zwischen —130° und 390° durchgeführt und geben überstimmende Werte. Sie führen zum Schluß, daß die Reaktion dritter Ordnung ist, und daß im Gegensatz zu der gewöhnlichen Erscheinung die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Diese Abnahme ist übrigens weniger ausgesprochen bei hohen Temperaturen als bei niedrigen.

Zwei Versuchsreihen sind ferner von Briner, Pfeifer und Malet[2]) ausgeführt worden und zwar nach einer dynamischen Methode, welche mit einem Stickstoffüberschuß arbeitet und nicht erlaubt, einen hohen Grad von Präzision zu erreichen. Ihre Resultate stimmen in großen Zügen mit denen von Bodenstein überein, doch zeigen sie in den Zahlwerten merkliche Abweichungen.

Um die Tatsache zu erklären, daß der Temperaturkoeffizient kleiner als eins ist, ist folgende Annahme die zufriedenstellendste[3]). Die Reaktion soll nach dem Schema verlaufen:

$$1)\quad 2NO \rightleftharpoons N_2O_2$$
$$2)\quad N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2\ .$$

---

[1]) Bodenstein und Wachenheim, Z. Elektrochem., **24**, 183 (1918); Bodenstein und Lindner, Z. Phys. Chem., **100**, 87 (1922) und Matthes, Diss. Berlin 1933.

[2]) Briner Pfeiffer und Malet, Journ. Chim. Phys., **21**, 25 (1924).

[3]) Bodenstein, Helv. Chim. Act., **18**, 743 (1935).

Das erlaubt, die folgende Formel der Geschwindigkeit zu schreiben:

$$d(NO_2)/dt = k_2 (N_2O_2)(O_2) = \frac{k_2}{K}(NO)^2 . (O_2) = k(NO)^2 (O_2).$$

Bodensteen nimmt an, daß sich das Gleichgewicht (1) nach links verschiebt durch eine Temperatur — Erhöhung. Es ist klar, daß sich die Geschwindigkeit unter diesen Verhältnissen verkleinern muß, wenn man annimmt daß die Reaktion (2) keine oder nur eine kleine Aktivierungswärme braucht. So wäre die Reaktion nicht trimolekular. Zur Stützung dieser Theorie können wir die Arbeiten von Euken und d'Or[4]) und Johnston und Weimer[5]) erwähnen, die gezeigt haben, daß Stickoxyd nicht streng den Gasgesetzen folgt, was die Bildung N_2O_2 vermuten läßt.

Kassel[6]) hat eine Theorie der trimolekularen Reaktionen aufgestellt, nach der, was die genannte Reaktion anbetrifft — fremde Gase einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben müssen. Die vorliegende Untersuchung wurde zur Prüfung dieser Frage durchgeführt, indem als Fremdgas Stickstoff unter verschiedenen Drucken zugesetzt wurde.

Apparatur und Ausführung der Versuche

Die Messungen wurden mit einem Apparat, ähnlich demjenigen von Matthes, durchgeführt. Die folgenden Veränderungen wurden angebracht. Das Sauerstoff-Vorratgefäß war mit einer Stickstoffquelle in Verbindung. Es war auch in Verbindung mit dem Reservoit des Bromnaphtalin-Manometers I, das mit dem Reaktionsgefäß verbunden war, und mit einem gewöhnlichen Quecksilber-Manometer. Das Reaktionsgefäß war mit einer Rührvorrichtung versehen, welche elektromagnetisch betätigt werden konnte.

---

[4]) Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen, 107 (1932).

[5]) J. Am. Chem. Soc., 56, 625 (1934).

[6]) Theory of trimolecular Reaction. J. of Phys. Chem. Aug. (1930).

Der Sauerstoff und das Stickoxyd wurden auf die gleiche Weise wie bei Matthes hergestellt. Der Stickstoff entstammte einer Bombe, in der er von Sauerstoffspuren mit Hilfe einer Kupro-Ammonium-Lösung frei gemacht und aufbewahrt war. Er wurde über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Die Messungen ohne Stickstoffzusatz wurden genau wie bei Matthes ausgeführt. Für die mit Stickstoff, wurde zuerst versucht, zu einem im Reaktionsgefäß hergestellten gemessenen NO-Druck (von der Größeordnung einiger mm Hg) eine Mischung von Stickstoff und Sauerstoff strömen zu lassen und, den Anfangsdruck des Sauerstoffs wie bei Matthes aus der Druckabnahme im Vorratsgefäß und dem Verhältniß der Volumine von Vorratsgefäß: Vorratsgefäß + Reaktionsgefäß zu berechnen. Es zeigte sich dann aber, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen kleinen Konzentrationen, bei O^0, noch mäßig ist, daß folgendes einfache Verfahren zum Ziel führt. Das Stickoxyd wurde zuerst ins Reaktionsgefäß eingelassen und sein Druck am Manometer desselben abgelesen. Dann wurde der Stickstoff versichtig in das Reaktionsgefäß und in das Reservoir des Manometers gleichzeitig eingeführt, sodaß das Bromnaphtalin seine Anfangsstellung wieder einnahm. Der Druck des Stickstoffs wurde am Hg-Manometer abgelesen. Schließlich wurde Sauerstoff beigegeben und sein Druck unter Extrapolation auf die Zeit O wieder am Manometer des Reaktionsgefäßes bestimmt. Vor und während dem Einlassen des Sauerstoffs wurde die elektromagnetische Rührung der Gase betätigt, sodaß die Reaktion gleich mit den richtig gemischten Gasen begann.

Versuchsergebnisse

Alle Versuche sind nach der Formel

$$k_p = \frac{\Delta p / \Delta t}{(\frac{1}{2}NO)^2 (O_2)}$$

ausgerechnet worden, welche, bei kleinen Intervallen praktisch die gleichen Resultate gibt wie die integrierte Formel. Wegen des sich äußerst schnell einstellenden Gleichgewichtes: $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$, wurde wie in den früheren Arbei-

ten korigiert, wobei die Gleichgewichtskonstante $K = (NO_2)^2/(N_2O_4)$ welche bei 0^0 gleich 13,42 ist, der Arbeit von Bodenstein und Boes [7]) entnommen wurde. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, worin die Bezeichnungen folgenden Sinn haben:

t die Zeit in Minuten
NO u. O_2 die Teildrücke von NO u. O_2
Δp die beobachtete Druckabnahme
$\Delta p_{korr.}$ die korrigierte Druckabnahme
k_p die Geschwindigkeitkonstante.

Alle Drucke sind in mm Quecksilber ausgedrückt.

Die ersten drei Versuche wurden, wie diejenigen von Matthes, ohne Stickstoff ausgeführt, die folgenden mit Stickstoffzusatz.

Tabelle 1.

2,342 mm NO ; 1,988 mm 0_2

t	$N0 + 0_2$	ΔP	ΔP korr.	N0/2 mittel	0_2 mittel	$k_p \cdot 10^3$
0	4,487					
4	4,403	0,084	0,082	1,130	1,947	
7	4,347	0,140	0,134	1,063	1,880	8,2
11	4,278	0,209	0,199	1,005	1,822	8,8
17	4,185	0,292	0,273	0,935	1,752	9,0
25	4,095	0,392	0,361	0 854	1,671	9,0
36	4,001	0,486	0,441	0,770	1,587	7,8
48	3,913	0,574	0,514	0,694	1,511	8,4
71	3,780	0,707	0,622	0,603	1,420	9,0
106	3,663	0,824	0,716	0,502	1,319	8,1
161	3,534	0,953	0,808	0,409	1,226	8,4
					Mittel:	8,52

Zwei weitere Versuche mit 2,226 mm NO und 1,84 mm O_2 bzw. 2,652 mm NO und 1,496 mm O_2 ergaben in völlig analogerweise als Mittelwerte 8,26 bzw. $8{,}56 \times 10^{-3}$.

[7]) Z. Phys. Chem., 100, 68 (1922).

Mit Stickstoffzusatz wurden je drei Versuche mit 100 und 200 mm, zwei mit 400 mm ausgeführt. Zur Illustration der auch hierbei erzielten Genauigkeit sei einer der letzteren ausführlich in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

2,369 mm NO ; 2,379 mm 0_2 ; 400 mm N_2

t	$NO+O_2$	ΔP	ΔPkorr.	NO/2 mittel	O_2 mittel	$k_p.10^3$
0	4,598					
3	4,460	0,138	0,133	1,119	2,313	
6	4,396	0,202	0,192	1,023	2,217	8,5
9	4,336	0,262	0,247	0,966	2,160	9,1
13	4,270	0,328	0,305	0,909	2,103	8,2
18	4,208	0,390	0,359	0,853	2,047	8,3
24	4,127	0,471	0,428	0,792	1,986	9,2
31	4,053	0,545	0,490	0,726	1,920	8,7
40	3,981	0,617	0,550	0,665	1,859	8,1
54	3,910	0,688	0,607	0,607	1,801	7,6
75	3,801	0,797	0,694	0,535	1,729	8,3
105	3,698	0,900	0,775	0,451	1,645	8,2
					Mittel:	8,42

Eine Zusammensetzung der Gesamtergebnisse dieser Versuche mit Stickstoffzusatz liefert Tabelle 3.

Tabelle 3.

pNO	pO_2	pN_2	$K_p . 10^3$	Mittel
1,854	1,967	100	8,52	
2,122	2,315	100	8,36	8,44
1,936	1,844	100	8,41	
2,024	1,906	200	8,07	
1,967	1,890	200	8,33	8,26
1,679	1,864	200	8,32	
2,369	2,379	400	8,42	8,41
1,988	1,936	400	8,41	
			Ohne Stickstoffzusatz:	8,45

Die Beobachtungen zeigen also, das der sehr erheblicher Stickstoffzusatz keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Sie bestätigem die Vorstellung von Kassel daher nicht, während die durchaus im Sinne eines vorgelegten chemischen Gleichgewichts $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ liegen.

Synthese des Schwefelwasserstoffs

Enleitung.

Die Synthese des Schwefelwasserstoffs aus seinen Elementen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Die ersten stammen von Hautefeuille[8]) und von Pélabon[9]), von denen der letztere glaubte, daß die Reaktion zu einem falschen Gleichgewicht führe. Später hat Bodenstein[10]) gezeigt, daß dies nicht der Fall ist, und Norrish und Rideal[11]) erklären die beobachtete Anomalie mit der Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs in geschmolzenem Schwefel.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit, welche Bodenstein angestellt hat, sind meist mit gesättigtem Schwefeldampf ausgeführt worden, zum Teil mit ungesättigtem, dessen Konzentration während der Versuche abnahm. Alle ergaben, daß die Geschwindigkeit der ersten Potenz des Wasserstoffdruckes proportional ist, und die letzteren, daß der Schwefel ungefähr mit der Quadratwurzel aus seiner Konzentration in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

Die Arbeit von Norrish und Rideal hat im wesentlichen das Verhältnis von Wandreaktion zur Reaktion in der Gasmasse zum Gegenstand, ebenso wie die beiden nach Abschluß meiner Untersuchung erschienenen Mitteilungen von Aynsley, Pearson und Robinson[12]),

---

[8]) C. r. **64**, 610 (1867).
[9]) C. r. **124**, 686 (1897).
[10]) Z. physikal. Ch. **29**, 315 (1899).
[11]) Soc. **1935**, 58.
[12]) Soc. 1935, 351.

und die in diesen Arbeiten gemachten Beobachtungen sind ganz wohl in Einklang mit der Arbeit von Bodenstein.

Die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Konzentration des Schwefels proportional ist, hat niemals eine befriedigende Erklärung gefunden. Der von Bodenstein vorgeschlagene und von Norrish und Rideal später angenommene Mechanismus:

$$S_8 \leq 4\,S_2$$
$$S_2 \leq 2\,S$$
$$S + H_2 \rightarrow H_2S$$

macht Annahmen über die Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefels erforderlich, die heute nicht mehr aufrecht erholten werden können. Auch die von Aynsley, Pearson und Robinson, nach der die Quadratwurzel auf das Gleichgewicht:

$$S_4 \leq 2\,S_2$$

zurückzuführen ist, ist nicht haltbar.

Um zu einer Lösung des Problems zu kommen, muß man offenbar die Zusammensetzung des Schwefeldampfes bei den Temperaturen und Drucken kennen, bei denen die Versuche ausgeführt sind.

Hierüber gibt die Arbeit von Preuner und Schupp[13]) genügend genau Auskunft. Nach diesen Autoren enthält der Schwefeldampf zwischen 250° und 800° und in einen sehr großen Druckbereich (10 bis 800 mm) nur Molekeln S_8, S_6 und S_2. Beiläufig sei gesagt, das Preuner, der seine Verteilung auf die folgenden Gleichungen stützte:

$$3\,S_8 \leq 4\,S_6 \quad \text{und} \quad S_6 \leq 3\,S_2,$$

mit Hilfe des Schemas:

$$S_8 \leq S_6 + S_2 \quad \text{und} \quad S_6 \leq 3\,S_2$$

zum gleichen Schluß gekommen wäre, was viel verständlicher wäre.

Die Preuner'schen Tabellen zeigen nun, daß bei 350°, der Temperatur, in deren Nähe alle Messungen der Geschwindigkeit gemacht worden sind, und im ganzen verwendeten Druckbereich die S_2-Konzentration zufällig sehr

---

[13]) Z. physikal. Ch. 68, 129 (1910).

nahe proportional der Quadratwurzel aus der totalen Schwefelmenge ist, wenn man diese in g oder in g-Atomen ausdrückt, wie es Bodenstein getan hat.

Das geht gut aus der folgenden Tabelle 1 hervor, in welcher die Daten der Preuner'schen Arbeit entnommen sind.

Diese natürlich nur für dieses Gebiet von Druck und Temperatur zufällig und befriedigend gültige Beziehung legt die Vermutung nahe, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die S_2-Konzentration bestimmt ist. Um diese Annahme zu prüfen, war es nötig, zunächst die Messungen von Bodenstein im Temperaturgebiet um 300° zu erweitern, dann aber vor allem Messungen auszuführen bei Temperaturen, bei welchen die S_2-Konzentration nicht mehr proportional der Quadratwurzel aus der Schwefelkonzentration ist.

Tabelle 1.

Gesamt	P in mm				$\frac{\sqrt{P_S}}{P_{S_2}}$
	S_8	S_6	S_2	ΣS	
10	3,5	6,0	0,5	65	16,1
20	8,0	11,0	0,6	131	19,1
30	13,0	16,5	0,7	204	20,4
40	18,5	20,5	0,8	273	20,7
50	24,0	25,0	0,9	344	20,6
60	29,5	29,5	1,0	415	20,4
70	35,0	34,0	1,1	486	20,0
80	40,5	38,0	1,2	556	19,7
90	46,5	42,0	1,3	637	19,4
100	52,5	46,0	1,4	699	18,9
130	71,0	57,6	1,5	919	20,2

Die nach einem statischen Verfahren ausgeführten Messungen von Bodenstein habe ich bei 307° und 343° wiederholt, um den Temperaturkoeffizienten festzustellen, für welchen widersprechende Daten vorliegen, und auch, um den geringen Abweichungen nachzugehen, welche in diesen Messungen bei höheren Wasserstoffdrucken sich

gezeigt haben. Dann habe ich für die Messungen bei 450° und 500°, weil die Reaktion bei diesen Temperaturen sehr rasch verläuft, eine Strömungsmethode anwenden müssen.

Experimenteller Teil.

I. Das statische Verfahren.

Wir haben eine größere Zahl Röhrchen aus Hartglas (sog. Kaninchen) von ca. 40 cm^3 Inhalt, die oben ein kurzes Stück weites Rohr von 5 mm Durchmesser, unten einen Kapillaransatz hatten, vorbereitet. In jedes Rohr führte man eine bestimmte, genau abgewogene ($\pm$ 0,0001 g) Menge Schwefel in Form von kleinen Krystallen ein. Die untere Kapillare wurde zugeschmolzen und das weite Ende über eine Kapillare an ein horizontales Rohr angesetzt, so daß die nebeneinander hängenden Kaninchen zur Temperaturkonstanz in eine wassergefüllte Wanne eintauchen konnten.

Nun wurden diese Kaninchen zunächst mit der Quecksilber-Pumpe evakuiert und sodann mit Wasserstoff beschickt, der — elektrolytisch dargestellt — über ein Palladiumasbest-Rohr und zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, in einem Gasometer (ebenfalls über konzentrierter Schwefelsäure) aufgefangen worden war. Der Druck des Wasserstoffs konnte durch ein Quecksilber-Manometer bestimmt werden. Nach der Füllung wurden die Kaninchen zugeschmolzen; sie wurden darauf erhitzt im Dampf von Anthracen- (343°) oder Benzophenon (307°) unter 770 mm Druck, der mittelst eines Kohlendioxydregulators konstant gehalten wurde. Nach einer bestimmten Erhitzungszeit wurden die Röhren herausgezogen, an der Luft abgekühlt und darauf durch Abbrechen der Kapillarspitze unter Jodlösung von bestimmter Konzentration (0,01-n. und 0,02-n) geöffnet, deren in das Rohr eintretende Menge ausreichte, um mit der ganzen Schwefelwasserstoffmenge zu reagieren. Der Inhalt wurde darauf in ein Becherglas umgegossen und der Jodüberschuss mittels einer 0,01-n.-Thiosulfatlösung titriert.

Durch Integration der Geschwindigkeitsformel

$$dx/dt = k(H_2)(S)^{1/2} = k(a-x)(b-x)^{1/2}$$

worin a die Anfangskonzentration von Wasserstoff, b die von Schwefel und x die von Schwefelwasserstoff bedeuten, erhält man die folgenden Formeln:

$$k = \frac{2}{t\cdot\sqrt{a-b}} \text{ arc tg } \frac{(\sqrt{b}-\sqrt{b-x})\cdot\sqrt{a-x}}{a-b+\sqrt{b}\cdot\sqrt{b-x}}$$

und

$$k = \frac{1}{t\cdot\sqrt{a\ b}} \ln \frac{(\sqrt{b-x}+\sqrt{b-a})\cdot(\sqrt{b}-\sqrt{b-a})}{(\sqrt{b-x}-\sqrt{b-a})\cdot(\sqrt{b}+\sqrt{b-a})}$$

je nachdem $a > b$ oder $a < b$ ist. Der Fall $a = b$ kommt in unseren Messungen nicht vor. Alle Konzentrationen sind in Atmosphären bei 0° C ausgedrückt. Der Schwefeldruck wurde wie bei Bodenstein berechnet, wie wenn der Schwefel nur aus S-Atomen bestände. Da bei diesen Versuchen nur ungesättigter Schwefeldampf in Frage kommt, so durfte die eingewogene Schwefelmenge nicht zu groß werden. Aus Preuner's aus allen Messungen abgeleiteten Tabellen ergibt sich für 350° als Summe von $8S_8 + 6S_6 + 2S_2$ 919 mm, was 0,53 Atm. (0°) entspricht. Für 307° ist der Dampfdruck etwa halb so groß, seine Verteilung auf S_8, S_6 und S_2 nicht erheblich anders, daher ein auf S_1 berechneter Druck von 0,26 Atm. (0°) zulässig. Diese Grenzen wurden eingehalten, ganz unerhebliche Ueberschreitungen stören dabei nicht, da es ziemlich gleich ist, ob für kurze Zeit diese oder ganz wenig größere S-Dampf-Konzentrationen reagieren.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffkonzentration und der Quadratwurzel aus der Schwefel-Konzentration proportional ist, wie bei Bodenstein's Messungen, doch gilt diese Beziehung auch, wenn die Wasserstoffkonzentration groß ist. Über die Verwendung der Messungen zur Berechnung der Temperaturkoeffizienten und der Beziehungen zur S_2-Konzentration soll erst weiter unten gesprochen werden.

Tabelle 2.

Temperatur 343°

Zeit	a(H_2)	b(S)	x	k
40	0,8253	0,0848	0,0242	0,00280
38	0,8253	0,0919	0,0263	0,00317
31	0,8253	0,2843	0,0345	0,00271
21	0,8253	0,3942	0,0304	0,00285
20	0,8253	0,4234	0,0312	0,00302
21	0,8253	0,4638	0 0305	0,00270
18	0,8253	0,5346	0,0291	0,00278
18	0,8253	0,5692	0,0312	0,00269
			Mittel:	0,00286
40	0,7980	0,0951	0,0276	0,00308
39	0,7980	0,1131	0,0293	0,00306
39	0,7980	0,1137	0,0291	0,00300
30	0,7980	0,1984	0,0302	0,00300
26	0,7980	0,2119	0,0254	0,00279
18	0,7980	0,3747	0,0276	0,00278
20	0,7980	0,5421	0,0321	0,00283
20	0,7980	0,4940	0,0320	0,00290
			Mittel:	0,00293
65	0,3895	0,0803	0,0199	0,00307
60	0,3895	0,0903	0,0203	0,00316
50	0,3895	0,1954	0,0227	0,00281
30	0,3895	0,2570	0,0163	0.00283
42	0,3895	0,3299	0,0228	0,00301
30	0,3895	0,4496	0,0217	0,00305
30	0,3895	0,5182	0,0231	0,00290
40	0,3895	0,5220	0,0293	0,00278
31	0,3895	0,5384	0,0256	0,00300
			Mittel:	0,00295
			Gesamtmittel:	0,00291

Tabelle 3.

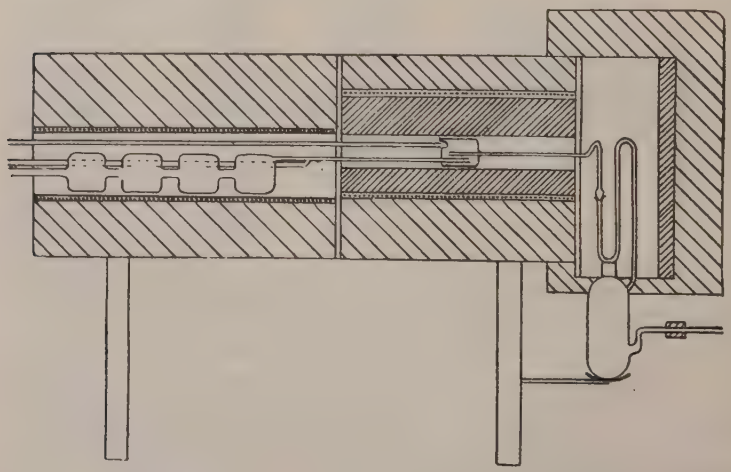
Temperatur 307°

Zeit	a(H_2)	b(S)	x	k
185	0,3933	0,1080	0,0109	0,00470
144	0,3933	0,1600	0,0106	0,00480
144	0,3933	0,1675	0,0103	0,00458
225	0,3933	0,1872	0,0154	0,00430
183	0.3933	0,1834	0,0132	0,00430
			Mittel:	0,00454

II. Dynamisches Verfahren.

Bei diesem Verfahren durchfloss das Gasgemisch: Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff (letzterer diente zum Überführen des Schwefeldampfes) ein Gefäss, das auf einer bestimmten Temperatur gehalten wurde (450° oder 500°).

Die Versuchungsanordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.



Der Wasserstoff wurde elektrolytisch dargestellt, von Sauerstoffspuren in einem Palladiumrohr befreit und darauf in zwei Schwefelsäurewaschflaschen gewaschen. Die verwendete Wasserstoffmenge wurde mit Hilfe eines Kupferculombmeters oder einfach aus Ampère mal Zeit bestimmt. Den Stickstoff entnahm man einer Bombe. Er passierte einen Strömungsmesser mit vorgeschaltetem Druckregulator und zwei Waschflaschen und wurde darauf von Sauerstoffspuren befreit, indem er ein auf 500° erwärmtes Kupferrohr durchströmte. Er gelangte darauf in den Schwefelsättiger, der aus 4 Kugeln bestand, die auf definierter Temperatur gehalten wurden. Hier belud er sich mit Schwefeldampf, dessen Konzentration durch Änderung der Temperatur (250 bis 420°), verändert werden konnte. Zwischen Schwefelofen und Reaktionsgefäss mündete das Wasserstoffrohr ein. Das Reaktionsgefäss, von 11 cm^3 Inhalt, hatte eine besondere Form, wie Fig. 1 zeigt, die eine lebhafte Durchwirbelung und Homogenisierung des Gasgemisches bewirkte.

Die Temperatur des Reaktions- und des Schwefelgefässes wurde mit Hilfe eines Thermoelements bestimmt. Ein dritter Ofen — auf 400° gehalten — verhinderte den Schwefel, sich vor dem Eintritt in die Schwefelente zu kondensieren, die an das aus dem Reaktionsgefäss austretende Rohr mit Hilfe eines Schliffes angesetzt war und leicht wieder weggenommen und gewogen werden konnte. Dass dieser Schliff ohne Fettung dicht hielt, wurde durch besondere Versuche nachgewiesen, in denen in einem ihn umgebenden Rohr Bleiacetatpier nicht geschwärzt wurde. Von hier aus gelangten die Gase durch einen Dreiweghahn entweder in einen Absorber oder in eine 40 cm lange waagrechte Ente, die 0,5-n. Kalilauge enthielt und das durchströmende Gas vollständig von Schwefelwasserstoff befreite.

Die Messungen werden folgendermassen ausgeführt: Die Öfen wurden auf die gewünschten Temperaturen gebracht. Dann liess man den Wasserstoff und den Stickstoff mit der bestimmten Geschwindigkeit durchströmen. Gewöhnlich änderte sich dadurch die Temperatur des Reaktionsgefässes nicht; manchmal war eine Nachregulierung nötig. Wenn die Temperatur gut eingestellt war,

schloss man die vorher gewogene Schwefelente an, die vorher vom Dreiweghahn aus mit Wasserstoff (fremder Quelle) gefüllt war. Dann liess man die Gase zunächst durch den Dreiweghahn wegströmen, bis man sicher war, am Dreiweghahn das richtige Gasgemisch zu haben. Durch Umlegen des Dreiweghahns wurden dann die Gase in die Ente mit der Kalilauge geführt. Nach einer bestimmten Zeit (3 bis 15 Min.) liess man sie von neuem ausströmen, wechselte die Kalilauge-Ente aus und wiederholte diesen Vorgang 6 bis 10 mal. Wenn dieser gut eingespielt war, gab die Titration des Schwefelwasserstoffs sehr konstante Ergebnisse. Schließlich wurde die Schwefelente weggenommen und gewogen. Für sie gilt natürlich die Gesamtzeit, während sie angeschlossen gewesen war.

Titration des Schwefelwasserstoffs. Man goss die in der Kalilauge-Ente enthaltene Lösung in einen überschüssige Essigsäure (20 cm^3, 50-proz.) und Jod (10, 15 oder 20 cm^3 0,1-n.) enthaltenden Erlenmeyer-Kolben und titrierte darauf den Jodüberschuss mit Hilfe einer 0,1-n.-Thiosulfatlösung mit Stärke als Indikator Diese Methode gibt sehr genaue Resultate unter der einzuhaltenden Bedingung, dass die zu titrierende Lösung nicht zu viel Schwefelwasserstoff enthält und das sich keine braunen Schwefelflocken die ein wenig Jod enthalten würden, abscheiden.

Bei jedem Versuch bestimmte man die Wasserstoff- und Stickstoff-Menge, die in der Zeiteinheit (1 Stunde) in den Apparat eintrat, mit dem Kupfercoulombmeter bzw. dem Strömungsmesser und ebenso die Menge des austretenden Schwefels und Schwefelwasserstoffs durch Wägung und Tritration. Die austretende Wasserstoffmenge ergibt sich dann als Differenz des eintretenden und des austretenden Schwefelwasserstoffs. Wenn man voraussetzt, dass im Reaktionsgefäss das Gemisch immer homogen war und die gleiche Zusammensetzung hatte wie beim Austritt, so sind diese Endkonzentrationen gleichzeitig die im ganzen Reaktionsgefäss herrschenden, für die Geschwindigkeit und Umsatz maßgebenden Konzentrationen. (Siehe hierzu Bodenstein und Wolgast[14])). So ist die Reak-

[14]) Z. physikal. Ch. **61**, 422 (1908).

tionsgeschwindigkeit proportional der Wasserstoffkonzentration und einer gewissen Funktion von derjenigen des Schwefels, die festzustellen ist, was man folgendermassen schreiben kann:

$$\frac{\Delta(SH_2)}{\Delta t} = k(H_2) \times f(S_x) \qquad (1)$$

Δt ist die Zeit, während der die Gase im Reaktionsgefäss bleiben. Man hat die Beziehungen:

$$\frac{\Delta t}{D} = \frac{v}{V} \text{ und } t = D \cdot \frac{v}{V} \qquad (2)$$

Hierin bedeutet D die gesamte Dauer eines Versuchs (wir haben alles auf eine Stunden zurückgeführt), v den Inhalt (11 cm^3) des Reaktionsgefässes und V das Gesamt-Volumen des Gasgemisches, auf Temperatur und Barometerstand beim Versuch reduziert.

Wenn man im Ausdruck (1) t durch seinen Wert (2) und die Konzentration durch die Anzahl Mole, geteilt durch das Gesamtvolumen V, ersetzt — was direkt die Konzentrationen in Molen per Liter ergibt — erhält man:

$$\frac{\text{Mole } SH_2}{V} \cdot \frac{V}{v \cdot D} = k \frac{\text{Mole } H_2}{V} \cdot f\left(\frac{\text{Mole } S_x}{V}\right)$$

oder

$$vkD = \frac{\text{Mole } H_2S \cdot V}{\text{Mole } H_2 \cdot f(S_x/V)} \text{ oder } k = \frac{\text{Mole } H_2S \cdot V}{\text{Mole } H_2 \cdot f(S_x/V} \qquad (3)$$

worin $vkD = k'$. Wir haben $f(S_x/V)$ durch $\frac{V\sqrt{\text{Mole } S_1}}{V\bar{V}}$ und durch $\frac{\text{Mole } S_2}{V}$ ersetzt, wodurch der Ausdruck folgende Formen annimmt:

$$k_1 = \frac{H_2S \cdot V^3/_2}{\text{Mole } H_2 \cdot V\bar{S}} \text{ und } k_2 = \frac{\text{Mole } H_2S \cdot V^2}{\text{Mole } H_2 \cdot S_2} \qquad (4)$$

Um die S_2-Konzentration aus den Preuner'schen Tabellen zu bestimmen, bei 450° und 500°, musste man zuerst den wirklichen Gesamtdruck des Schwefels berech-

nen. Man mußte diesen Druck auch kennen, um das totale Volumen des Gasgemisches zu berechnen. Dieser Druck ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$\frac{P_{Sv}}{1 \text{ Atm.}} = \frac{g/32}{N_{H_2} + N_{N_2} + g/32v} \qquad (5)$$

Darin deutet v die mittlere Atomzahl in der Molekel des Schwefels, g das Schwefelgewicht in Gramm und N_{H_2} und N_{N_2} die Anzahl Mole des Wasserstoffs bzw Stickstoffs. Der Ausdruck konnte in dieser Form nicht angewendet werden, weil man v nicht kannte; er wurde in folgender Weise umgewandelt:

$$\frac{760}{P_{Sv}} = \frac{32v \cdot N_{H_2}}{g} + \frac{32v \cdot N_{H_2}}{g} + 1$$

und

$$760 = P_{Sv} \cdot v(32/g \cdot N_{H_2} + 32/g \cdot N_{N_2}) + P_{Sv}$$

und

$$F \quad \frac{760 - P_S}{P_{Sv}\, V} = 32/g \cdot N_{H_2} + 32/g . N_{N_2} = 32/g\,(N_{N_2} + N_{N_2}) \quad (6)$$

Wenn man v wählt, ist auch P_{Sv} bekannt, nach Preuner. Man konnte also aus dem ersten Gliede zwei Kurven aufzeichnen, die eine mit v, die andere mit P_{Sv} als Funktion von F (Fig. 2 und 3). Dann genügte es, in

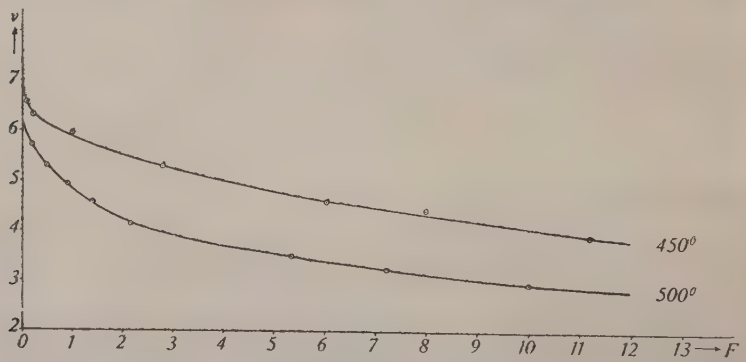


Fig. 2.

Graphische Darstellung von v in Funktion von F.

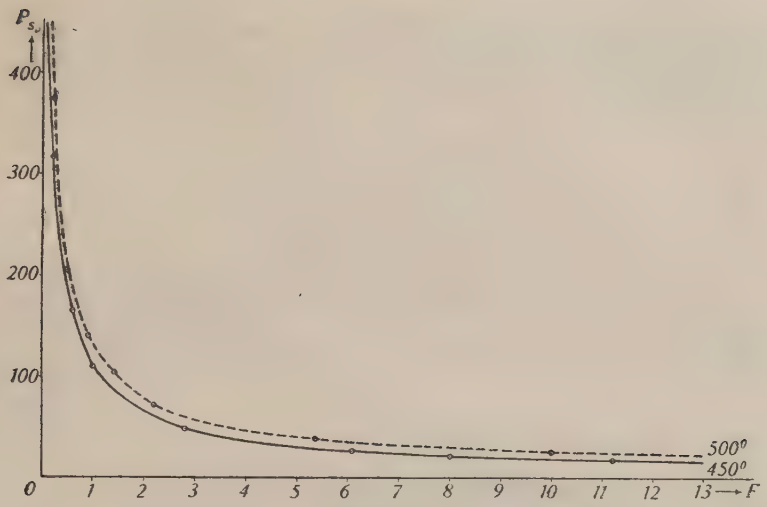


Fig. 3.

Graphische Darstellung von P_{sv} in Funktion von F.

unseren Versuchen F mit Hilfe des zweiten Gliedes zu berechnen, um v und P_{sv} zu erhalten und daraus das Schwefelvolumen, welches durch Addition mit demjenigen des Stickstoffs und des Wasserstoffs das Gesamtvolumen ergab. Es ist zu bemerken, dass das in Reaktion tretende Wasserstoffvolumen gleich demjenigen des austretenden Wasserstoffs plus Schwefelwasserstoff ist. Man konnte

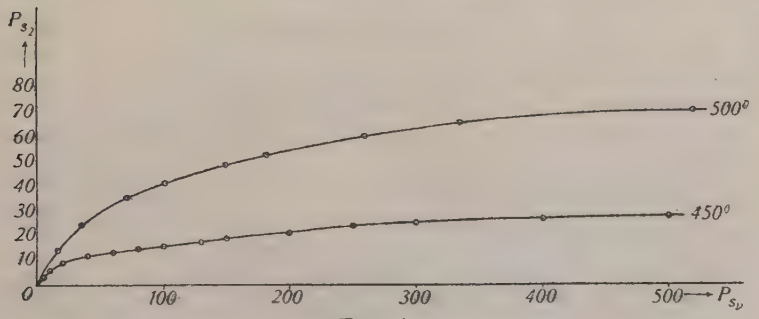


Fig. 4.

Graphische Darstellung von P_{s_2} in Funktion von P_{sv}.

weiter, um die Konzentration aus S_2 und S_6 (diese wird später angewendet werden) zu bestimmen, nach Preuner, diese Grössen als Funktion von P_{Sv} zeichnen (Fig. 4 und 5).

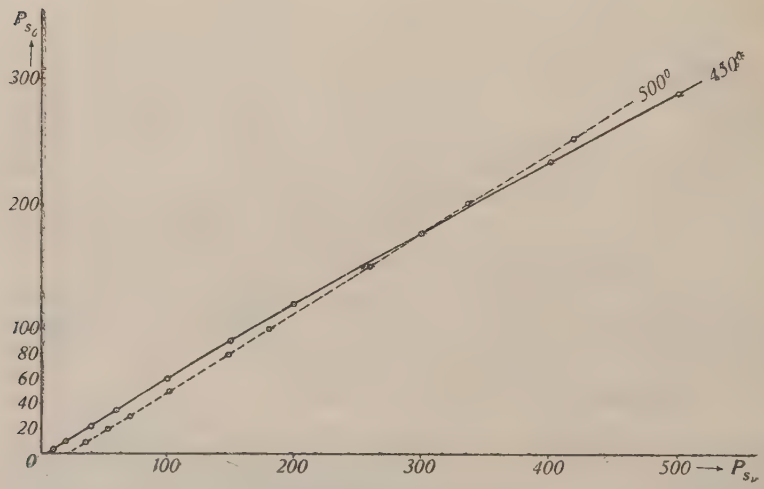


Fig. 5.
Graphische Darstellung von P_{S_6} in Funktion von P_{Sv}

Nachfolgend die Einzelheiten der Resultate und der Berechnungen für einen Versuch.

Temperatur in der letzten Kammer des Schwefelofens: 354°
Temperatur im Reaktionsgefäss: 450°
Temperatur um die Schwefelente: 400°
Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs 2 A = 2,470 g Cu/St. = 869 cm^3
Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs: 808 cm^3
Schwefelente angeschlossen von 11 h 16' bis 12 h 20' lieferte: gS = 3,836, gS/St. = 3,600
Kalilauge, jedesmal 5 Minuten angeschlossen, lieferte Millimole H_2S: 0,204; 0,205; 0,205; 0,204; 0,203. Mittel: 0,204
Millimol H_2S/Stunde: 2,55

Für $F = \frac{32}{3{,}600}$ (0,0361 + (0,0388) = 0,666 ergibt sich:

$Sv = 6{,}0$; $Ps = 150$ mm; $Ps_2 = 18$ mm und $Vs = 0{,}417$

2,55 Millimol H_2S/Stunde
38,8 Millimol H_2/Stunde
36,1 Millimol N_2/Stunde
5,87 Millimol S_2/Stunde

und

$V_{0^0} = 0{,}869 + 0{,}808 + 0{,}417 = 2{,}094$ L.; $V_{450^0} = 5{,}549$ L.

Damit könnten die Formeln (4) angewendet werden.

Tabelle 4.
Temperatur: 450°

Psv	Ps_2	Mole H_2 $\times 10^3$	Mole N_2 $\times 10^3$	At g S $\times 10^3$	Mole S_2 $\times 10^3$	Mole H_2S $\times 10^3$	V_{450^0}	k_1	k_2 $\times 10^{-1}$
15,0	7,4	37.7	36,1	5,40	0,75	1,05	4.548	3,70	76
20,0	8,5	37.5	36,1	7.88	0.86	1,25	4.550	3.65	79
23,0	9.2	37,5	36,1	10.63	0,93	1.25	4,579	3,21	75
41,7	12,5	37,0	36,1	21 8	1,30	1,73	4.687	3,04	80
72,7	14.0	36,8	36,1	43 3	1.51	2.03	4 860	2,84	86
77,0	14,0	36,7	36,1	46,9	1,54	2,10	4,966	2,79	91
133,3	17.4	36.4	36,1	98,9	2.09	2,44	5,514	2,75	97
150	18,0	36,3	36,1	112 5	2,22	2.55	5.549	2,71	98
208	20,6	36,1	36,1	171,6	2,79	2,70	6.103	2,73	101
420	26 2	36,3	36 1	589,2	5,73	2,47	9,818	2,72	113
485	27,0	36,6	36,1	890,6	7,34	2,17	12 264	2,69	120
163	18,5	73,2	36 1	179,4	3,43	3,60	8,353	2,77	100
138	17,5	111,0	36,1	198.0	4.16	3,97	12,264	2.77	98

Man sieht in den Tabellen 4 und 5, wo alle unsere Ergebnisse zusammengestellt sind, dass weder k_1 noch k_2 konstant sind. Doch zeigt sich bei aufmerksamer Betrachtung, dass k_2 nach einem Grenzwert zu streben scheint, welchen wir mit k_3 bezeichnen werden, wenn die Gesamtkonzentration des Schwefels sehr klein und damit die S_2-Konzentration relativ gross wird. Das lässt annehmen, dass diese Grenzkonstante einer Reaktion zwischen S_2 und Wasserstoff

entspricht, wie bei 350°, und dass die beobachtete Zunahme von k_2 von einer anderen Reaktion, vielleicht zwischen S_6 und Wasserstoff, herrührt. Die Preuner'schen Tabellen zeigen tatsächlich, dass die S_6-Konzentration mit der totalen Schwefelkonzentration viel schneller zunimmt als diejenige von S_2.

Tabelle 5.

Temperatur: 500°

P_{Sv}	P_{S_2}	Mole H_2 $\times 10^3$	Mole N_2 $\times 10^3$	At. g $\times 10^3$	Mole S_2 $\times 10^3$	Mole H_2S $\times 10^3$	$V_{450}{}^0$	k_1	k_2 $\times 10^{-1}$
20.0	16.5	35,1	36,1	5,50	1,72	3.67	4.241	15,1	150
32,5	23,5	32.8	36,1	11,80	2 42	5.96	4,737	18,4	185
67,0	33.0	30,1	36,1	31.14	3 58	8,68	5.218	19,5	219
118,5	43,0	28.7	36.1	65,40	5.02	10,85	5,611	19,6	237
124,2	44,0	27,7	36,1	72,0	5 21	11,05	5,690	20,1	248
196	53.2	26,5	36,1	132,6	7.02	12,27	6,353	20,4	266
292	61.5	26,0	36,1	242,4	9,64	12,84	7.534	20.7	291
325	63.5	26,0	36,1	338.4	11.29	12.80	8,567	21,2	320
443	68.0	27.7	36,1	608.4	16,10	11,90	11,385	21,7	346
82.5	37.4	63.6	36,1	60.60	6.13	13.35	7.889	18.7	214
62.5	32,5	101,4	36,1	54,42	6,85	13.49	10.482	19.5	212

Wenn man durch a und b die Teile des gebildeten Schwefelwasserstoffs, die auf die erste bzw. zweite Reaktion zurückzuführen sind, und durch k_4 die Geschwindigkeitskonstante dieser letzteren bezeichnet, so erhält man die folgenden Beziehungen:

$$k_2 = \frac{(a+b) \cdot \text{Mole } H_2S \cdot V^2}{\text{Mole } H_2 \cdot \text{Mole } S_2} \qquad k_3 = \frac{a \,\text{Mole } H_2S \cdot V^2}{\text{Mole } H_2 \cdot \text{Mole } S_2}$$

$$k_4 = \frac{b \,\text{Mole } H_2S \cdot V^2}{\text{Mole } H_2 \cdot \text{Mole } S}$$

und

$$k_1 = (k_2 - k_3) \frac{\text{Mole } S_2}{\text{Mole } S_6} = (k_2 - k_3) \frac{p\,S_2}{p\,S_6}$$

Mit Hilfe dieser Formel werden die k_4-Werte errechnet, die sich in der fünften Kolonne der Tabellen 4' und 5' befinden. Wir haben k_3 gleich 760 bei 450° und 1680 bei 500° gesetzt.

Tabelle 4'.

Temperatur: 450°

$k_2 \times 10^{-1}$	$\frac{k_2 - k_3}{10}$	P_{S_2}	P_{S_6}	k_4
76	—	7,4	6	—
79	—	8,5	10	—
75	—	9,2	12	—
80	—	12,5	24	—
88	12	14,0	42	40
91	15	14,0	45	47
97	21	17,4	80	46
98	22	18,0	90	44
101	25	20,6	124	42
113	37	26,2	244	40
120	44	27,0	278	43
100	24	18,5	97	46
98	22	17,5	82	46
			Mittel:	44

Tabelle 5'.

Temperatur: 500°

$k_2 \times 10^{-1}$	$\frac{k_2 - k_3}{10}$	P_{S_2}	P_{S_6}	k_4
150	—	17.0	0	—
185	17	23,5	8	499
219	51	33.0	32	526
237	69	43,0	60	493
248	80	44,0	64	550
266	98	53,2	110	474
291	123	61,5	170	445
320	152	63,5	192	503
346	178	68,0	265	457
214	46	37,4	38	453
212	44	32,5	26	550
			Mittel:	495

Man sieht, dass k_4 konstant bleibt, wenn man die Schwefel- und die Wasserstoff-Konzentration bedeutend verändert.

Unsere Annahme der zwei sich addierenden Reaktionen scheint sich damit zu bewahrheiten. Es gibt jedoch gegen diese Anschauungsweise einen wichtigen Einwand.

Um die Geschwindigkeiten bei den verschiedenen Temperaturen exakt vergleichen zu können, ist es nötig, die bisher errechneten Konstanten, die z. T. sich auf sehr willkürliche Einheiten beziehen, in solche umzuwandeln, denen S_2, Mole/L und Sekunden zugrunde liegen. Für die Temperatur von 343° und 307° schien das am einfachsten so ausführbar, dass für jede Temperatur ein typischer Versuch in folgender Weise berechnet wurde.

Die von Preuner gegebenen Konstanten:

$$K = \frac{(S_6)^4}{(S_8)^3} \quad \text{und} \quad H = \frac{(S_2)^3}{(S_6)}$$

wurden graphisch für die betreffenden Temperaturen interpoliert. Dann wurde der für Atome S_1 berechnete Schwefeldruck so verteilt, dass das Verhältnis $S_8 : S_6 : S_2$ diesen Konstanten entsprach und mit den so gefundenen S_2-Konzentrationen die Konstante berechnet.

Die dazu verwendeten Versuche sind die folgenden:

307° C = 580° abs., a = 0,3933, b = 0,1675, t = 144'. x = 0,0103, a_m = 0,3881, b_m = 0,1623 Atm. 0° = 262 mm 307°.

Diese setzen sich zusammen aus 21,60 mm S_8, 14,82 mm S_6 und 0,22 mm S_2.

Das gibt für log k (S_2, Mole/L, sec) — 0,29.

343° C = 616° abs., a = 0,8253, b = 0,3942. t = 21', x = 0,0304, a_m = 0,8101, b_m = 0,3790 Atm. 0° = 649 mm 343°

Diese entsprechen 49,37 mm S_8, 42,16 mm S_6, 1,00 mm S_2 Das gibt für log k (S_2, Mole/L, sec) + 0,049.

Die Versuche bei 450° und 500° sind bereits berechnet für S_2 und mit Konzentrationen in Molen/L, es fehlt nur

noch die Berücksichtigung des Gefässvolumens und die Umrechnung auf Sekunden; es war

$$k_2 = v \cdot D \cdot k_c;\ k_c \text{ ist daher } k_2/0{,}011 \times 3600.$$

Benutzt man für k_2 die auf kleinste Schwefelkonzentrationen extrapolierten Werte (k_3 = 760 bei 450° und 1680 bei 500°), so ergeben sich die Werte:

$$\log k_c (S_2, \text{Mo'e/L, sec}) = 1{,}29 \text{ für } 450^\circ \text{ und } 1{,}63 \text{ für } 500^\circ$$

oder für die letztere Temperatur, wenn man von dem gemessenen ersten Wert der Tabelle 5, von 1500 ausgeht, 1,58.

Der Temperaturkoeffizient für 10° ergibt sich mit diesen k_c-Werten für 307° bis 343° zu 1,24 und die in üblicher Weise berechnete Aktivierungswärme von 17 700 cal oder, wenn man den beobachteten niedrigsten Wert der Tabelle 5 zugrunde legt, 1,14 und 15 200 cal. Für das k_4 der Reaktion $S_6 + H_2$ ergeben sich die sehr hohen Zahlen 1,67 und 52 000 cal.

Die Umsetzung $H_2 + S_2$ scheint daher auf den ersten Blick ganz normal. Doch verschwindet dies normale Aussehen schon, sobald man versucht, die Geschwindigkeit als

$$k = (\text{Stosszahl bei } 0^\circ) \cdot \sqrt{T} \cdot \text{sterischer Faktor} : e^{-q/RT}$$

darzustellen. Dann ergibt sich die Konstante (Stosszahl 0° × sterischer Faktor)

für	307°	343°	450°	500°	450°	500°
mit k_c			1680	1680	1500	1500
zu	$10^{4,11}$	$10^{4,08}$	$10^{5,03}$	$10^{5,21}$	$10^{4,60}$	$10^{4,50}$

Diese Zahlen sind sehr klein, 10^8 oder dgl. wäre eine bescheidene normale Grösse. Zudem stimmen die Geschwindigkeiten bei hoher Temperatur nicht gut zu denen bei niedriger, sie sind drei und mehrmal grösser als sie sein sollten.

Beides dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Reaktion doch wohl keine normale bimolekulare Gasreaktion ist, dass also die ganze Rechnung für sie ohne Unterlage ist. Es wären dann die Aktivierungswärmen für eine

Gasreaktion zu klein (und damit die berechneten, hier natürlich nicht mehr sinnvollen Stosszahlen ebenfalls), und es wäre auch verständlich, warum die Versuche bei hoher Temperatur zu schnell gehen: das Verhältnis Oberfläche: Volum ist bei ihnen wesentlich günstiger als bei denen um 300°.

Das macht die Scheidung in die $H_2 + S_2$ und $H_2 + S_6$ unsicher. Es würde natürlich gar keine Schwierigkeiten, für sie eine vernünftige Reaktionsfolge anzugeben, etwa

$$\begin{array}{ll} & 1.\ H_2 + S_2 = H_2S + S \\ \text{gefolgt von} & 2.\ S + H_2 + M = H_2S + M \\ \text{oder von} & 2.\ S + S + M = S_2 + M \end{array}$$

und etwas ähnliches für $H_2 + S_6$.

Aber es ist natürlich unmöglich, dass eine Reaktion mit einer „Aktivierungswarme" von 52 000 cal bei 450—500° mit so großer Geschwindigkeit verläuft, Stoßzahl × sterischer Faktor müsste $10^{14,4}$ sein, während allenfalls $10^{11,4}$ möglich wäre. Die Reaktion müßte also eine Kettenreaktion sein, — und dann ist nicht einzusehen, warum ein nach

$$H_2 + S_2 = H_2S + S$$

entstandenes S-Atom keine Ketten liefern soll, ein nach

$$H_2 + S_6 = H_2S + 2\ S_2 + S \text{ oder } = H_2S + S_5$$

gebildetes S oder S_5 das tun soll.

Nach alledem ist vielleicht anzunehmen, daß zunächst an der Wand eine Reaktion statthat, die, bei 450° beginnend, bei steigender Temperatur zu einer sich mehr und mehr verzweigenden Kette ausartet. Das irgendwie näher zu analysieren, dazu reicht freilich das Material nicht aus, doch dürfte dies die wahrscheinlichste Deutung der Beobachtungen sein.

Lebenslauf

Ich, Daniel Porret, wurde in Fresens (Kanton Neuchâtel) am 17. September 1907 geboren. Dort besuchte ich die Primarschule, darauf die Sekundarschule in St. Aubin und das Kantonalgymnasium in Neuchâtel. Hier habe ich im Jule 1927 das Reifezeugnis erworben. Dann studierte ich Chemie an der Universität Neuchâtel und machte eine Dissertation unter Leitung von Herrn Professor Berthoud. Darauf war ich zwei Jahre als Assistent im analytischen und physikalisch-chemischen Laboratorium und wurde im April 1934 zum Privat-Dozent an der wissenschaftlichen Facultät in Neuchâtel ernannt. Von Oktober 1934 bis August 1935 habe ich in Berlin eine Dissertation unter Leitung von Herrn Professor Bodenstein vorbereitet.

Nach Fertigstellung meiner Dissertation in Neuchâtel habe ich eine Reihe Versuchsarbeiten gemacht, die Mehrzahl zusammen mit Herrn Professor Berthoud.